

10/518,030

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年1 月8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003259 A1

(51) 国際特許分類⁷: C25D 15/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008194
(22) 国際出願日: 2003 年6 月27 日 (27.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-191517 2002 年6 月28 日 (28.06.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井
金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都 品川区 大崎一
丁目11番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 俊子
(YOKOTA,Toshiko) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県 上尾
市 原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内

Saitama (JP). 高橋 進 (TAKAHASHI,Susumu) [JP/JP];
〒362-0021 埼玉県 上尾市 原市1333-2 三井金属鉱
業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 松嶋 英明
(MATSUSHIMA,Hideaki) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉
県 上尾市 原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合
研究所内 Saitama (JP). 土橋 誠 (DOBASHI,Makoto)
[JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県 上尾市 原市1333-2 三井金
属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 山本 拓
也 (YAMAMOTO,Takuya) [JP/JP]; 〒362-0013 埼玉県
上尾市 鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事
業本部 銅箔事業部内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA,Daisuke); 〒113-0033 東
京都 文京区 本郷1 丁目1 5 番2 号 第1 三沢ビル
Tokyo (JP).

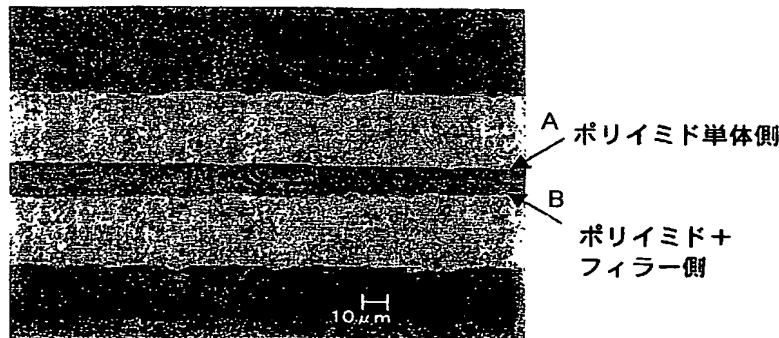
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続葉有)

(54) Title: METHOD OF FORMING POLYIMIDE COATING CONTAINING DIELECTRIC FILLER ON SURFACE OF METALLIC MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING COPPER CLAD LAMINATE FOR FORMATION OF CAPACITOR LAYER FOR PRINTED WIRING BOARD AND COPPER CLAD LAMINATE OBTAINED BY THE PROCESS

(54) 発明の名称: 金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法並びにプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法及びその製造方法で得られた銅張積層板



A...POLYIMIDE SINGLE BODY SIDE
B...POLYIMIDE + FILLER SIDE

BEST AVAILABLE CO

(57) Abstract: A method of forming a dielectric layer containing dielectric filler, which is excellent in film thickness uniformity, from a polyimide electrodeposition liquid containing dielectric filler. In particular, a method of forming a polyimide coating containing dielectric filler on a surface of metallic material according to the electrodeposition coating technique, characterized in that as the dielectric filler, use is made of dielectric powder of perovskite structure in approximately spherical form which has an average particle diameter (D_{1A}) of 0.05 to 1.0 μ m and a weight cumulative particle diameter (D_{50}), measured in accordance with the laser diffraction scattering type particle size distribution measuring method, of 0.1 to 2.0 μ m and further exhibits an aggregation degree, in terms of D_{50}/D_{1A} wherein D_{50} and D_{1A} represent a weight cumulative particle diameter and an average particle diameter obtained by image analysis, respectively, of 4.5 or less.

(続葉有)



WO 2004/003259 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、膜厚均一性に優れた誘電体フィラーを含有する誘電体層を形成する方法を提供する。本発明は、電着塗装法で金属材表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成する方法において、誘電体フィラーには、平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を用いることを特徴とする金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法等によるものである。

明 細 書

金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法
並びにプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法
及びその製造方法で得られた銅張積層板

技術分野

銅等の金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法並びにプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法及びその製造方法で得られた銅張積層板に関する。

背景技術

近年、プリント配線板、特に多層プリント配線板の内層部分に、銅張積層板を用いて回路形状を形成するのと同様の方法でキャパシタ構造を形成し、これを内蔵キャパシタとして使用することが一般化してきている。多層プリント配線板の内層部分にキャパシタ構造を形成することで、外層面に配していたキャパシタを省略することが可能となり、外層回路の微細化、高密度化が可能となり、表面実装部品数を減少させ、ファインピッチ回路を備えたプリント配線板の製造を容易なものとしてきた。

銅張積層板を用いたキャパシタ構造は、所謂両面の各々の銅箔層とその両銅箔層の間に位置する誘電体層とからなる両面銅張積層板を用いて、その両面の銅箔層を所望の形状のキャパシタ電極にエッチング加工して、両面のキャパシタ電極に誘電体層を挟み込んだ状態のキャパシタ構造を目的位置に形成することにより行われる。

そして、キャパシタは可能な限り大きな電気容量を持つことが基本的な品質として求められる。キャパシタの容量 (C) は、 $C = \epsilon \epsilon_0 (A/d)$ の式 (ϵ_0 は真空の誘電率) から計算される。従って、キャパシタ容量を増大させるためには、①キャパシタ電極の表面積 (A) を大きくする。②誘電体層の厚さ (d) を薄くする。③誘電体層の比誘電率 (ϵ) を大きくする。これらのいずれかの手法を採

用すればよいことになる。

ところが、①の表面積（A）に関しては、最近の電子、電気機器の軽薄短小化の流れから、プリント配線板にも同様の要求が行われることになり、一定のプリント配線板面積の中で、キャパシタ電極の面積を広く採ることは殆ど不可能である。②の誘電体層の厚さ（d）を薄くすることに関して、誘電体層がプリプレグに代表されるようにガラスクロス等の骨格材を含むものであれば、薄層化に骨格材があるが故の限界が生じる。一方で、従来の誘電体層構成材料を用いて単に骨格材を省略すると、キャパシタ電極をエッチングで作製する際、銅箔層をエッチング除去した部位の誘電体層が、エッチング液のシャワー圧で破壊されるという不具合を生じていた。これらのことから、③の誘電体層の比誘電率（ ϵ ）を大きくすることを考えるのが一般化してきた。

即ち、誘電体層の構成には、ガラスクロス等の骨格材を必須のものとして、骨格材の不織化等により薄層化を図り、誘電体層全体の厚さを薄くして、且つ、誘電体層の構成材料に誘電体フィラーを分散含有させた樹脂を用いる等してキャパシタ電気容量の増大が図られてきた。

しかしながら、更なる内蔵キャパシタの電気容量の大容量化とともに、誘電体層には、厚さが薄く且つ厚さ精度に優れ、しかも、エッチング加工時のエッチング液のシャワー圧に負けないフレキシビリティを持つキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法の確立が待たれてきた。

このような条件を満たしうるキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造には、銅箔の片面にポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法でポリイミド樹脂中に誘電体フィラーを含んだ誘電体層を形成し、この誘電体層に更に銅箔を張り合わせるという、特開2001-15883号公報に開示されたような手法が検討されてきた。

ところが、銅の表面に直接、ポリイミド電着液を用いて電着塗装法でポリイミド被膜を形成することは、膜厚を薄くすることが可能という点では塗工法に比べて非常に有利であるが、現実にはかなり困難であり、ポリイミド電着のそのものの安定した操業が困難であった。しかも、ポリイミド電着液中に誘電体フィラー粉体を含ませて、電着させるポリイミド被膜の中に誘電体フィラー粉体の粉粒を

均一に分散させることは、更に非常に困難であり、実操業では量産化には到っていないかった。

以上のことから、キャパシタ層を形成するのに用いる銅張積層板の誘電体の形成に、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、厚さ精度に優れた誘電体層を形成する技術が求められてきた。

発明の開示

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に示すような銅等の金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法並びにプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法を採用することで、従来にない銅張積層板を提供できることに想到したのである。

請求項には、「ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で金属材表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成する方法において、誘電体フィラーには、平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が 4.5 以下である略球形の形状をしたペロプスカイト構造を持つ誘電体粉末を用いることを特徴とする金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。」としている。

ポリイミド樹脂の電着塗装法は、金属上へ均一でピンホール等の欠陥のない被膜を形成でき、複雑な形状への均一被膜形成にも用いることが出来るものとされてきた。従来のポリイミドは、溶剤に殆ど溶解しないため、その前駆体であるポリアミド酸の状態で、電着塗装を行い、高温加熱することで脱水環化してポリイミド膜を形成するものであった。ところが、ポリアミド酸が分解しやすく不安定である。従って、本件発明では、ペンダントカルボキシル基含有溶剤可溶性のマルチブロックポリイミドを用いたアニオン電着塗装用組成等のポリイミド電着液を用いて行うことが好ましいのである。従って、このような種類のポリイミド電着液は、市場に於いて調達することが可能であり、市販のポリイミド電着液にも

非常に優れた性能を備えたものがある。

当該ポリイミド電着液を用いて金属上にポリイミド被膜を形成しようとする場合、金属の種類によっては、電着性が異なる。従って、ポリイミド被膜を形成する被覆体である金属材の種類によって、ポリイミド電着液の調製を必要とするものである。特に、金属材としての銅材上に電着塗装法でポリイミド被膜を形成しようとする場合、ポリイミド電着液中のマルチブロックポリイミドのコロイド粒子の粒子径が細くなければ、均一で欠陥のない良好な被膜を形成することが出来ない傾向があると思われる。従って、当該電着ポリイミドの種類に応じて、溶剂量を増量する等してコロイド粒子の微細化を図る必要があると考える。但し、ポリイミド電着液中のコロイド粒子の径は、形成するポリイミド被膜の厚さとの関係もあるため、最終的に目的とするポリイミド被膜厚さと電着性との均衡を保てる適正領域に調製する必要があるのである。

更に、本件発明の場合、このポリイミド電着液中に分散混合させる誘電体フィラーの分散性までもを考慮して、ポリイミド電着液の溶液性状を決定すべきと考えられる。ところが、現在の技術レベルで、金属材上に均一で欠陥のない良好なポリイミド被膜を形成できるマルチブロックポリイミドを含んだポリイミド電着液の種類には限界があり、その組成の調製範囲にも限界があるのである。

そこで、本件発明者等は、誘電体フィラーの粉体性状を改善することで、ポリイミド電着液中への誘電体フィラー粉体の良好な分散性を確保することとしたのである。本件発明で用いる誘電体フィラーは、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜中に分散して存在させるものであり、最終的にキャパシタの誘電体層として機能し、キャパシタ形状に加工したときのキャパシタの電気容量を増大させるために用いるのである。この誘電体フィラーには、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ （通称PZT）、 $\text{PbLaTiO}_3 \cdot \text{PbLaZrO}$ （通称PLLZT）、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （通称SBT）等のペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いる。

そして、この誘電体フィラーの粉体特性は、まず粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲のものである必要がある。ここで言う粒径は、粉粒同士がある一定の2次凝集状態を形成しているため、レーザー回折散乱式粒度分布測定法やBET法等

の測定値から平均粒径を推測するような間接測定では精度が劣るものとなるため用いることができず、誘電体フィラーを走査型電子顕微鏡（SEM）で直接観察し、そのSEM像を画像解析し得られる平均粒径を言うものである。本件明細書ではこの時の粒径を D_{IA} と表示している。なお、本件明細書における走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察される誘電体フィラーの粉体の画像解析は、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PCを用いて、円度しきい値10、重なり度20として円形粒子解析を行い、平均粒径 D_{IA} を求めたものである。

更に、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末であることが求められる。

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積50%における粒径のことであり、この重量累積粒径 D_{50} の値が小さいほど、誘電体フィラー粉の粒径分布の中で微細な粉粒の占める割合が多いことになる。本件発明では、この値が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ であることが求められる。即ち、重量累積粒径 D_{50} の値が $0.1 \mu m$ 未満の場合には、どのような製造方法を採用した誘電体フィラー粉であれ、凝集の進行が著しく以下に述べる凝集度を満足するものとはならないのである。一方、重量累積粒径 D_{50} の値が $1.0 \mu m$ を越える場合には、本件発明の目的とするところであるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラーとしての使用が不可能となるのである。即ち、内蔵キャパシタ層を形成するのに用いる両面銅張積層板の誘電体層は、通常 $10 \mu m \sim 25 \mu m$ の厚さのものであり、ここに誘電体フィラーを均一に分散させるためには $2.0 \mu m$ が上限となるのである。

本件発明における重量累積粒径 D_{50} の測定は、誘電体フィラー粉をメチルエチルケトンに混合分散させ、この溶液をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 Micro Trac HRA 9320-X100型（日機装株式会社製）の循環器に投入して測定を行った。

ここで凝集度という概念を用いているが、以下のような理由から採用したもの

である。即ち、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積粒径 D_{50} の値は、真に粉粒の一つ一つの径を直接観察したものではないと考えられる。殆どの誘電体粉を構成する粉粒は、個々の粒子が完全に分離した、いわゆる単分散粉ではなく、複数個の粉粒が凝集して集合した状態になっているからである。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子（凝集粒子）として捉えて、重量累積粒径を算出していると言えるからである。

これに対して、走査型電子顕微鏡を用いて観察される誘電体粉の観察像を画像処理することにより得られる平均粒径 D_{IA} は、SEM観察像から直接得るものであるため、一次粒子が確実に捉えられることになり、反面には粉粒の凝集状態の存在を全く反映させていないことになる。

以上のように考えると、本件発明者等は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法の重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて、 D_{50}/D_{IA} で算出される値を凝集度として捉えることとしたのである。即ち、同一ロットの銅粉において D_{50} と D_{IA} との値が同一精度で測定できるものと仮定して、上述した理論で考えると、凝集状態のあることを測定値に反映させる D_{50} の値は、 D_{IA} の値よりも大きな値になると考えられる（現実の測定に置いても、同様の結果が得られる）。

このとき、 D_{50} の値は、誘電体フィラー粉の粉粒の凝集状態が全くなるとすれば、限りなく D_{IA} の値に近づいてゆき、凝集度である D_{50}/D_{IA} の値は、1に近づくことになる。凝集度が1となった段階で、粉粒の凝集状態が全く無くなった単分散粉と言えるのである。但し、現実には、凝集度が1未満の値を示す場合もある。理論的に考え真球の場合には、1未満の値にはならないのであるが、現実には、粉粒が真球ではないために1未満の凝集度の値が得られることになるようである。

本件発明では、この誘電体フィラー粉の凝集度が4.5以下であることが求められる。この凝集度が4.5を越えると、誘電体フィラーの粉粒同士の凝集レベルが高くなりすぎて、上述したポリイミド電着液との均一混合が困難となるのである。

誘電体フィラー粉の製造方法として、アルコキシド法、水熱合成法、オキサレ

一ト法等のいずれの製造方法を採用しても、一定の凝集状態が不可避免的に形成されるため、上述の凝集度を満足しない誘電体フィラー粉が発生し得るものである。特に、湿式法である水熱合成法の場合には、凝集状態の形成が起こりやすい傾向にある。そこで、この凝集した状態の粉体を、一粒一粒の粉粒に分離する解粒処理を行うことで、誘電体フィラー粉の凝集状態を、上述の凝集度の範囲とすることが可能なのである。

単に解粒作業を行うことを目的とするのであれば、解粒の行える手段として、高エネルギーボールミル、高速導体衝突式気流型粉砕機、衝撃式粉砕機、ゲージミル、媒体攪拌型ミル、高水圧式粉砕装置等種々の物を用いることが可能である。ところが、誘電体フィラー粉とポリイミド電着液との混合性及び分散性を確保するためには、以下に述べる誘電体フィラー含有ポリイミド電着液としての粘度低減を考えるべきである。誘電体フィラー含有ポリイミド電着液の粘度の低減を図る上では、誘電体フィラーの粉粒の比表面積が小さく、滑らかなものとするのが求められる。従って、解粒は可能であっても、解粒時に粉粒の表面に損傷を与え、その比表面積を増加させるような解粒手法であってはならないのである。

このような認識に基づいて、本件発明者等が鋭意研究した結果、二つの手法が有効であることが見いだされた。この二つの方法に共通することは、誘電体フィラーの粉体の粉粒が装置の内壁部、攪拌羽根、粉砕媒体等の部分と接触することを最小限に抑制し、凝集した粉粒同士の相互衝突を行わせることで、解粒が十分可能な方法という点である。即ち、装置の内壁部、攪拌羽根、粉砕媒体等の部分と接触することは粉粒の表面を傷つけ、表面粗さを増大させ、真球度を劣化させることにつながり、これを防止するのである。そして、十分な粉粒同士の衝突を起こさせることで、凝集状態にある粉粒を解粒し、同時に、粉粒同士の衝突による粉粒表面の平滑化の可能な手法を採用できるのである。

その一つは、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、ジェットミルを利用して解粒処理するのである。ここで言う「ジェットミル」とは、エアの高速気流を用いて、この気流中に誘電体フィラー粉を入れ、この高速気流中で粉粒同士を相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。

また、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、そのストイキオメトリを崩すこと

のない溶媒中に分散させたスラリーを、遠心力を利用した流体ミルを用いて解粒処理するのである。ここで言う「遠心力を利用した流体ミル」を用いることで、当該スラリーを円周軌道を描くように高速でフローさせ、このときに発生する遠心力により凝集した粉粒同士を溶媒中で相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。このようにすることで、解粒作業の終了したスラリーを洗浄、濾過、乾燥することで解粒作業の終了した誘電体フィラー粉が得られることになるのである。以上に述べた方法で、凝集度の調整及び誘電体フィラー粉の粉体表面の平滑化を図ることができるのである。

以上述べてきたポリイミド電着液と誘電体フィラーとを混合して、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液とするのである。このときの、ポリイミド電着液と誘電体フィラーとの配合割合は、請求項に記載したように、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液中の誘電体フィラーの含有量が、 $50 \text{ g/L} \sim 350 \text{ g/L}$ であることが望ましい。

誘電体フィラーの含有量が、 50 g/L 未満の場合には、キャパシタを構成したときの誘電率が低くなりすぎて、市場で現在要求されている比誘電率20を満足できず、誘電体フィラーの含有量が 350 g/L を越えると、形成する誘電体フィラー含有ポリイミド被膜中のポリイミド樹脂の含有率が低くなりすぎて、そこに張り合わせる銅箔との密着性が損なわれ、キャパシタの形成が困難となるのである。

そして、この誘電体フィラーとしては、現段階において、粉体としての製造精度を考慮すると、ペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の内、チタン酸バリウムを用いることが好ましい。このときの誘電体フィラーには、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムのいずれをも用いることが出来る。高い誘電率を得ようとする場合には仮焼したチタン酸バリウムを用いることが好ましいのであるが、キャパシタの設計品質に応じて選択使用すればよいものである。

また更に、チタン酸バリウムの誘電体フィラーが、立方晶の結晶構造を持つものであることが最も好ましい。チタン酸バリウムのもつ結晶構造には、立方晶と正方晶とが存在するが、立方晶の構造を持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーの方が、正方晶の構造のみを持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーを用いた場

合に比べて、最終的に得られる誘電体層の誘電率の値が安定化するのである。従って、少なくとも、立方晶と正方晶との双方の結晶構造を併有したチタン酸バリウム粉を用いる必要があると言えるのである。

以上に説明してきた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、銅材の表面に電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成することで、銅材の表面であっても、その誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の中では誘電体フィラーが偏在することなく均一に分散しており、且つ、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜自体も滑らかな表面と均一な膜厚を持ち、欠陥のないものとなるのである。

更に、請求項に記載したように、「ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で金属材表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成する方法において、銅材のニッケル若しくはコバルトの金属シード層を形成し、当該金属シード層上に、誘電体フィラーとして、平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロプスカイト構造を持つ誘電体粉末を含有した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で金属材表面へ誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成することを特徴とする金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。」を採用することで、金属材上への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の膜厚均一性を更に良好なものとするのが可能となるのである。

この誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法が、上述した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法と異なるのは、予め金属材の表面にニッケル若しくはコバルトの金属シード層の形成を行って、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成するのである。その他の点に関しては、同様であるため重複した記載を避けるため、異なる金属シード層の形成のみに関して説明する。金属材には、電着塗装法を用いた場合の、ポリイミド被膜の電着性に優れたニッケル若しくはコバルトの非常に薄い金属層を設けるのである。この金属層のことを、本件明細書では金属シード層と称しているのである。金属材表面への金属シード層の形成

は、電解法、スパッタリング蒸着法等の乾式法等種々の方法を採用することが可能であり、特に限定はない。

この金属シード層を設けておくことで、電着塗装法でポリイミド被膜の形成が困難と言われる銅材表面であっても、極めて良好なポリイミド被膜の形成が可能であり、本件発明で結果的に形成する誘電体フィラー含有ポリイミド被膜は、欠陥が発生する可能性も極めて低くなり、膜厚均一性を格段に向上させることが可能となるのである。

以上に述べたような金属材上への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法を用いることで、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の中では誘電体フィラーが偏在することなく均一に分散することで、ワークサイズ平面での場所による誘電率のバラツキを減少させることが可能となる。そして、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜自体が滑らかな表面と均一な膜厚を持つため、キャパシタを形成する場合に、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜に張り合わせる銅箔等の電極材料の均一な密着性が得られやすく、製造欠陥のないものとなるのである。このような金属材表面への誘電体層の形成方法を採用することで、誘電体層としての誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の厚さも自在とすることができ、結果として優れた電気容量を持ち、高いキャパシタ品質を持つ製品を得ることが出来るのである。

以上に述べた金属材上への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法の技術的思想を、プリント細線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法に応用することが可能となる。即ち、請求項には、「第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法において、第1銅箔の表面に、ポリイミド電着液と、誘電体フィラーとして平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であり、レーザー一回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末とを混合した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔と、第2銅箔の片側表面にポリイミド薄膜を

形成したポリイミド薄膜付銅箔とを用いて、前記誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔の誘電体層フィラー含有ポリイミド被膜面と、前記ポリイミド薄膜付銅箔のポリイミド薄膜面とが当接するようにして重ね合わせて積層することを特徴とした第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。」としている。

この製造方法のフローを図1に模式的に示している。なお、製造方法の説明が分かりやすいように、図面は極めて模式的に断面として示すものであり、特に厚さ、サイズ等は現実に実施する物の値を忠実に反映しているものでないことをここに明記しておく。基本的な考え方は、上述した金属材上への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法と同様であるため、銅張積層板の製造手順に関してのみ述べることにする。

図1を参照して、以下この製造方法に関して説明する。第1銅箔CF1の表面に、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2を形成し、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3とするのである。このときの、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2の形成に用いる誘電体フィラー含有ポリイミド電着液は、ポリイミド電着液に、誘電体フィラーとして平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を加え均一に混合したものである。

そして、この誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2を形成した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3を得るのである。

一方では、第2銅箔CF2の片側表面に、最終的に $1 \sim 3 \mu m$ 厚のポリイミド薄膜4を残すものとし、乾燥時及びプレス時におこる溶媒除去及びレジンフローを考慮し、一旦目的厚さの約2～3倍の厚さのとしたポリイミド薄膜付銅箔5を製造するのである。このときは、第2銅箔CF2の片面に、前記の誘電体フィラーを含まないポリイミド電着液を用いて電解塗装法で、最終厚さの約2～3倍厚

さのポリイミド薄膜4を形成するのである。このポリイミド薄膜4は、以下に述べる誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2との張り合わせ時に、バインダーとして機能するものである。そして、ここで、プレス加工後の最終的なポリイミド薄膜4が $1\mu\text{m}$ 未満の場合には、銅箔の凹凸のある接着面を十分に被覆することが困難となり、ポリイミド薄膜4が $3\mu\text{m}$ 以上になると、ポリイミド薄膜4自体には誘電体フィラーが含まれていないため、最終的に構成する誘電体層の誘電率の低下が顕著になるのである。

以上のようにして得られた誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3とポリイミド薄膜付銅箔5の、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3の誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2と、ポリイミド薄膜付銅箔5のポリイミド薄膜4とが当接するように向かい合わせて、重ね合わせて積層することで第1銅箔CF1／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層6／第2銅箔CF2の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板が得られるのである。

更に、他の請求項には、「第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法において、第1銅箔の表面に、ニッケル若しくはコバルトの金属シード層を形成し、当該金属シード層を形成した面に、ポリイミド電着液と、誘電体フィラーとして平均粒径 D_{IA} が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ であり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロプスカイト構造を持つ誘電体粉末とを混合した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔と、第2銅箔の片側表面にポリイミド薄膜を形成したポリイミド薄膜付銅箔とを用いて、前記誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔の誘電体層フィラー含有ポリイミド被膜面と、前記ポリイミド薄膜付銅箔のポリイミド薄膜面とが当接するようにして重ね合わせて積層することを特徴とした第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。」としている。こ

の製造方法のフローを図 2 に模式的に示している。

このプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法は、先に説明したプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法と基本的に同様であるが、次の点でのみ異なるのである。第 1 銅箔 C F 1 の場合には誘電体フィラー含有ポリイミド被膜 2 の形成前に、第 1 銅箔 C F 1 の表面に予め、金属シード層 S を形成するのである。そして、同様に、第 2 銅箔 C F 2 の場合にはポリイミド薄膜 4 の形成前に、第 2 銅箔 C F 2 の表面に予め、金属シード層 S を形成するのである。この金属シード層 S の形成方法は、上述した金属材上への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法と同様であるため、重複した記載を避けるため、ここでの説明は省略する。

以上の製造方法で用いる第 1 銅箔 C F 1 及び第 2 銅箔 C F 2 の接着面は、誘電体層 6 との接着に用いる面であり、通常は誘電体層 6 に食い込みアンカー効果を発揮させるための凹凸を備えたものである。図面中では、微細な銅粒の付着したものとして記載している。キャパシタ層を構成する銅張積層板に用いる銅箔は、誘電体層の厚さを均一に維持するため、銅箔の粗化面は可能な限り平坦な製品を用いることが好ましい。従って、ベリーロープロファイル (V L P) 銅箔、圧延銅箔等を用いることが好ましい。なお、図面中に黒点として示しているのが誘電体フィラー F である。

確かに、上述した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔の 2 枚を用いて、それぞれの誘電体フィラー含有ポリイミド被膜同士を重ねてプレスすることでも銅張積層板を製造することは可能である。しかし、以上に述べた銅張積層板の製造方法を採用することで、誘電体フィラーを含有する誘電体層が任意の厚さで、均一な厚さとして製造することが可能となり、極めて薄い誘電体層を形成することが可能となったのである。また、本件発明に係る、銅張積層板の誘電体層は、誘電体フィラーが分散したポリイミド被膜であるため、ポリイミド樹脂の特徴である高強度且つフレキシビリティに富むため、誘電体層が脆化することが無くなり、キャパシタ回路を形成する際のエッチング液シャワーによる損傷の発生を防止できるものとなるのである。

図面の簡単な説明

図1は、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造フローを表す断面模式図である。図2は、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造フローを表す断面模式図である。図3は、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の光学顕微鏡観察像である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造を通して、本件発明を説明する。

第1実施形態： 本実施形態においては、図1に示した製造フローに従いプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板1を製造した。本実施形態では、第1銅箔CF1として、公称厚さ35 μ mのベリーロープロファイル（VLP）銅箔を用いた。

まず、第1銅箔CF1の表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2を形成する前に、図1（a-1）の段階で、第1銅箔CF1の表面の清浄化を行うための酸洗処理と、電解脱脂処理を行った。酸洗処理は、第1銅箔CF1を、液温25℃、1M濃度の硫酸溶液中に1分間浸漬することにより行い、水洗した。

そして、続いて20g/Lの炭酸ナトリウム、5g/Lのリン酸三ナトリウムのアルカリ脱脂水溶液を用いて、これを液温50℃として、電解電流5A/dm²で、1分間の脱脂処理を行い、水洗し、乾燥した。

次に、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液の調製に関して説明する。本実施形態では、ポリイミド電着液に、株式会社ピーアイ技術研究所製のポリイミド電着液Q-ED-22-10にシクロヘキサノンに25wt%添加して、コロイド粒径の調製を行ったものを用いた。

そして、このポリイミド電着液中に、以下に示す粉体特性を持つ誘電体フィラーFであるチタン酸バリウム粉を混合分散させた。混合割合は、チタン酸バリウムが、上述の誘電体フィラー含有ポリイミド電着液のポリイミド固形分の80wt%となるようにした。

誘電体フィラーの粉体特性

平均粒径 (D_{1A})	0. 2 5 μm
重量累積粒径 (D_{50})	0. 5 μm
凝集度 (D_{50}/D_{1A})	2. 0

以上のようにして製造した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、前記第1銅箔CF1の接着面に、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2を形成した。このときの電着塗装条件は、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液の液温を25℃とし、第1銅箔CF1を陽極、ステンレス板を陰極とし、5Vの直流電圧を印加して、6分間電解することで、ポリイミド樹脂と誘電体フィラーFとを同時に銅箔表面に電着させ、約8 μm 厚の誘電体フィラー含有ポリイミド被膜2を形成し、水洗したのである。

そして、最終的に乾燥処理として、120℃の温度雰囲気中で30分間保持して、更に当該雰囲気温度を180℃に昇温して30分間保持することにより行った。このようにして、図1(a-2)に示したような、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3を製造した。

一方、第2銅箔CF2は、第1銅箔CF1と同じ銅箔を用い、上述したと同様に図1(b-1)の段階で酸洗処理、脱脂処理を行い水洗後乾燥させ、その後、上述した誘電体フィラーを含まないポリイミド電着液を用いて、最終的に約2～3 μ 厚さとなるように、10 μm 厚のポリイミド薄膜4を接着面表面に形成した。そして、最終的な乾燥処理として、上述したと同様の120℃の温度雰囲気中で30分間保持して、更に当該雰囲気温度を180℃に昇温して30分間保持することにより行った。このようにして、図1(b-2)に示したように、ポリイミド薄膜付銅箔5を製造した。

以上のようにして得られた誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔3の誘電体フィラー含有ポリイミド被膜層2と、ポリイミド薄膜付銅箔5のポリイミド薄膜4とを、図1(c)に示したように対向させ、積層することで、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板1を製造したのである。このときの積層条

件は、プレス圧 5 kg/cm^2 として、プレス温度を、最初 250°C の温度として 30 分間加熱し、 300°C に昇温後 30 分間保持するものとした。

このようにして得られたプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板 1 の断面を光学顕微鏡で観察したのが図 3 である。このとき誘電体フィラー含有ポリイミド被膜層 2 とポリイミド薄膜 4 とが張り合わされて出来た誘電体層 6 の厚さは、平均 $10 \mu\text{m}$ であり、図 3 から明らかなように非常に均一な厚さを備えていることが分かるのである。

上述のようにして製造した銅張積層板 1 の両面の第 1 銅箔 CF 1 と第 2 銅箔 CF 2 を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジスト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、キャパシタ回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、塩化銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、キャパシタ回路を製造した。このエッチング時にエッチング液シャワー圧による誘電体層 6 の破壊は起きおらず、良好な状態のプリント配線板が得られた。

そして、そのキャパシタ回路を構成した誘電体層 6 の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 24.7$ と非常に良好な値を示し、電気容量の高いキャパシタが得られたことが分かった。

第 2 実施形態： この実施形態では、図 2 に示した製造フローに従いプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板 1' を製造した。本実施形態では、第 1 実施形態と同様に、第 1 銅箔 CF 1 として、公称厚さ $35 \mu\text{m}$ のベリーロープロファイル (VLP) 銅箔を用いた。

まず、図 2 (a-1) の段階で行う第 1 銅箔 CF 1 の酸洗処理、脱脂処理までの工程は、第 1 実施形態と同様であり、脱脂処理が終了すると図 2 (a-2) に示したようにニッケルの金属シード層 S を設け、その後図 2 (a-3) に示すように第 1 銅箔 CF 1 の表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜 2 を形成し、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔 3' としたのである。このときの金属シード層 S を設けて以降の誘電体フィラー含有ポリイミド被膜 2 の形成も第 1 実施形態と同様である。

従って、ニッケルの金属シード層 S の形成方法に関してのみ説明する。本実施形態における金属シード層 S の形成は、硫酸ニッケル・六水和物を 240 g/L、塩化ニッケル・六水和物を 45 g/L、ホウ酸を 30 g/L 含むニッケルワット浴を用いて、pH 5、液温 55℃、電流密度 2 A/dm² で 1 秒間の電解で、約 100 Å のニッケル層を金属シード層 S として形成したのである。

一方、第 2 銅箔 CF 2 は、第 1 銅箔 CF 1 と同じ銅箔を用い、上述したと同様に図 2 (b-1) の段階で酸洗処理、脱脂処理を行い水洗後乾燥させ、図 2 (b-2) に示したように金属シード層 S を形成し、その後、上述した誘電体フィラーを含まないポリイミド電着液を用いて、最終的に約 2~3 μm 厚さとなるように、10 μm 厚のポリイミド薄膜 4 を接着面表面に形成した。そして、最終的な乾燥処理として、上述したと同様の 120℃ の温度雰囲気中で 30 分間保持して、更に当該雰囲気温度を 180℃ に昇温して 30 分間保持することにより行った。このようにして、図 2 (b-3) に示したように、ポリイミド薄膜付銅箔 5' を製造した。

以上のようにして得られた誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔 3' の誘電体フィラー含有ポリイミド被膜層 2 と、ポリイミド薄膜付銅箔 5' のポリイミド薄膜 4 とを、図 2 (c) に示したように対向させ、積層することで、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板 1' を製造したのである。このときの積層条件は、第 1 実施形態と同様であるため、重複した記載を避けるためここでの説明は省略する。

このようにして得られたプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板 1' の断面を、光学顕微鏡で観察すると、金属シード層 S は非常に薄いため観察は不可能であるため図 3 に示したと同様の状態が観察できるのである。従って、この銅張積層板 1' の光学顕微鏡を用いた断面観察状態の掲載は省略する。但し、本実施形態でも、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜層 2 とポリイミド薄膜 4 とが張り合わされて出来た誘電体層 6 の厚さは、平均 9.5 μm であり、非常に滑らかで均一な厚さを備えていることが分かるのである。

上述のようにして製造した銅張積層板 1' の両面の第 1 銅箔 CF 1 と第 2 銅箔 CF 2 を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジス

ト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、1 cm×1 cmサイズのキャパシタ回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、塩化銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、キャパシタ回路を製造した。このエッチング時にエッチング液シャワー圧による誘電体層6の破壊は起きおらず、良好な状態のプリント配線板が得られた。

そして、そのキャパシタ回路を構成した誘電体層6の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 33.6$ と非常に良好な値を示し、電気容量の高いキャパシタが得られたことが分かった。

産業上の利用可能性

本件発明に係る誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を電着塗装法を用いて金属材料表面に形成する方法を用いることで、薄くとも均一で滑らかな誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成が可能となり、この層をキャパシタの誘電体層として用いれば、高い誘電率を達成することができ、結果としてキャパシタとしての静電容量の向上が図れることになり、欠陥も少ないことから品質安定性が著しく向上することになる。また、同様の技術的思想を応用して、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を誘電体層として用いる銅張積層板を製造することで、プリント配線板のキャパシタ層の構成材料として高品質のものを提供することが可能となるのである。

請 求 の 範 囲

1. ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で金属材表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成する方法において、

誘電体フィラーには、平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー一回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を用いることを特徴とする金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。

2. ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で金属材表面に誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成する方法において、

銅材の上にニッケル若しくはコバルトの金属シード層を形成し、

当該金属シード層上に、誘電体フィラーとして、平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー一回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を含有した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて電着塗装法で銅材表面へ誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成することを特徴とする金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。

3. 誘電体フィラー含有ポリイミド電着液中の誘電体フィラーの含有量が、 $50 g/L \sim 350 g/L$ である請求項1又は請求項2に記載の金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。

4. 誘電体フィラーが、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムである請求項1～請求項3のいずれかに記載の金属材表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。

5. 誘電体フィラーが、立方晶のみ又は立方晶と正方晶との混合状態の結晶構

造を持つチタン酸バリウムである請求項1～請求項4のいずれかに記載の金属材料表面への誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の形成方法。

6. 第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法において、

第1銅箔の表面に、ポリイミド電着液と、誘電体フィラーとして平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末とを混合した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔と、

第2銅箔の片側表面にポリイミド薄膜を形成したポリイミド薄膜付銅箔とを用いて、

前記誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔の誘電体層フィラー含有ポリイミド被膜面と、前記ポリイミド薄膜付銅箔のポリイミド薄膜面とが当接するようにして重ね合わせて積層することを特徴とした第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。

7. 第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板用のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法において、

第1銅箔の表面に、ニッケル若しくはコバルトの金属シード層を形成し、当該金属シード層を形成した面に、ポリイミド電着液と、誘電体フィラーとして平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末とを混合した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成した誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔と、

第2銅箔の片側表面にポリイミド薄膜を形成したポリイミド薄膜付銅箔とを用いて、

前記誘電体フィラー含有ポリイミド被膜付銅箔の誘電体層フィラー含有ポリイミド被膜面と、前記ポリイミド薄膜付銅箔のポリイミド薄膜面とが当接するようにして重ね合わせて積層することを特徴とした第1銅箔／誘電体フィラー含有ポリイミド誘電体層／第2銅箔の層構成を備えたプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。

8. 誘電体フィラー含有ポリイミド電着液中の誘電体フィラーの含有量が、50 g/L～350 g/Lである請求項6又は請求項7に記載のプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。

9. 誘電体フィラーが、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムである請求項6～請求項8のいずれかに記載のプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。

10. 誘電体フィラーが、立方晶のみ又は立方晶と正方晶との混合状態の結晶構造を持つチタン酸バリウムである請求項6～請求項9のいずれかに記載のプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法。

11. 請求項6～請求項10に記載のプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法で得られたプリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板。

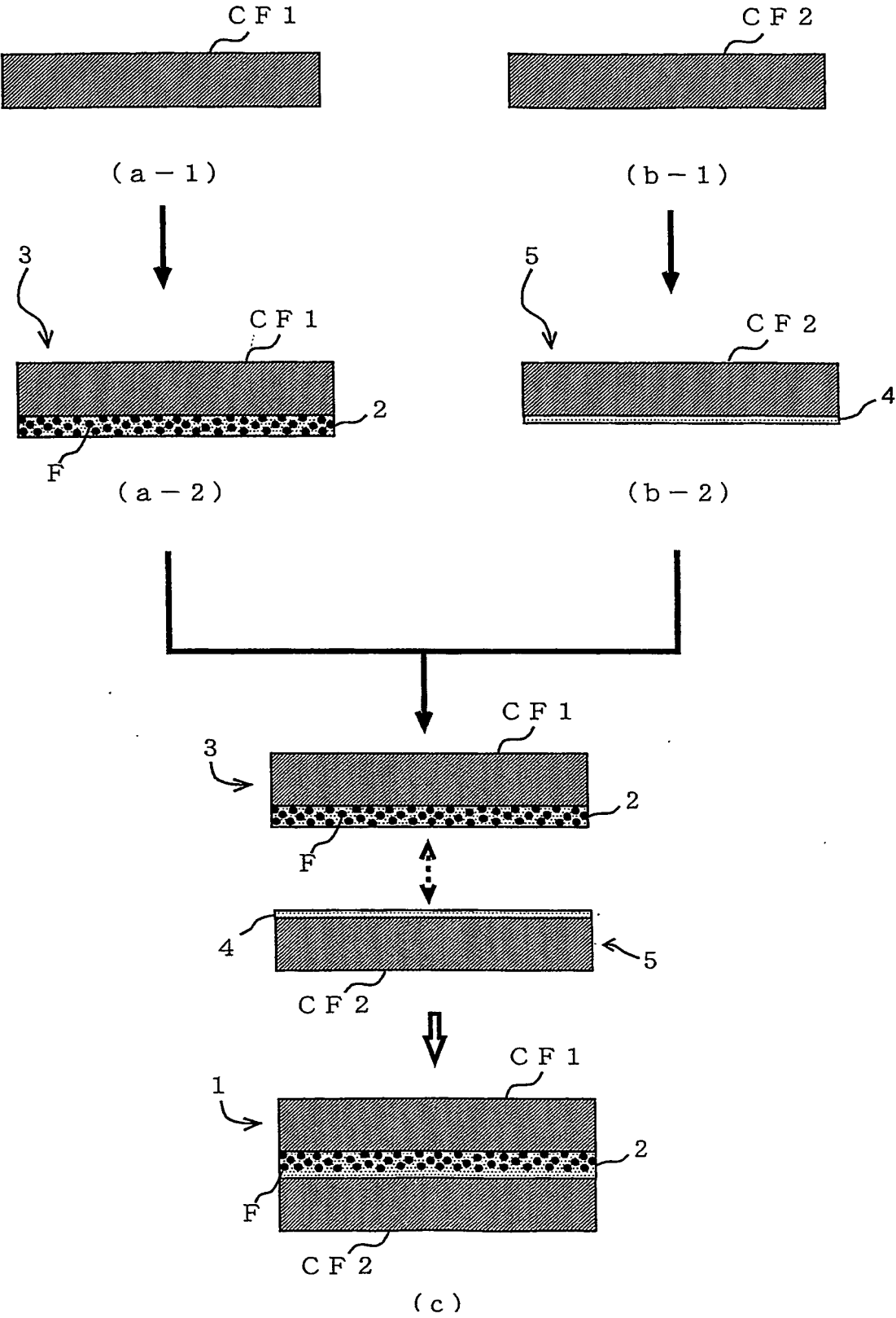


図 1

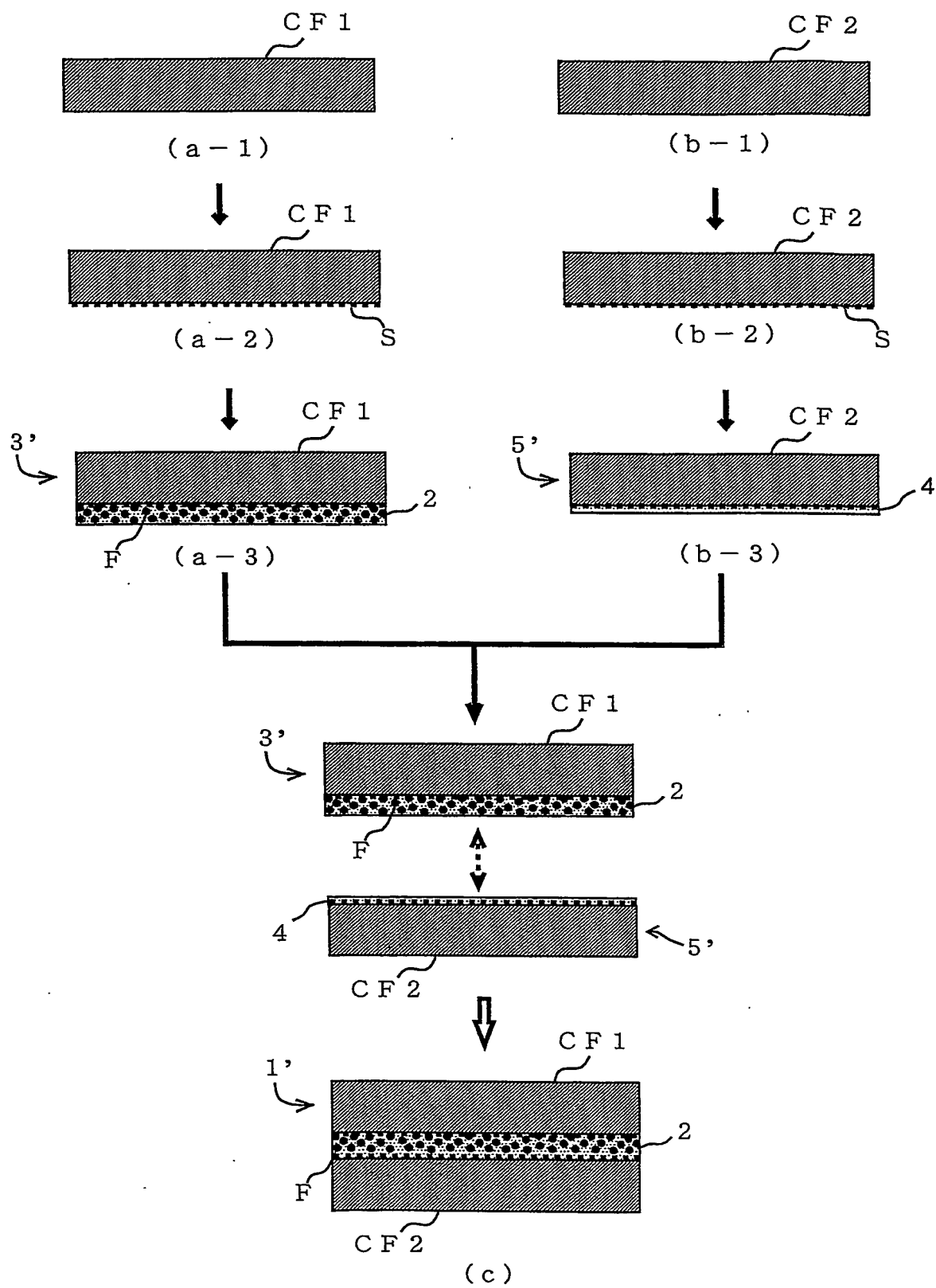


図 2

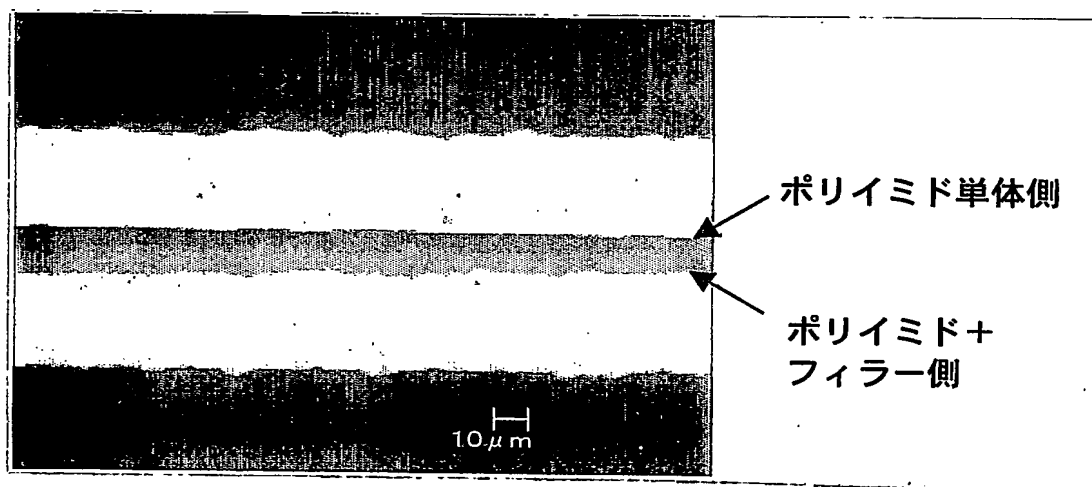


図 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-356653.A (JSR Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 September, 2003 (25.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D 15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	J P 2002—356653 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 12. 13 (ファミリーなし)	1—11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.